

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Hiroshi SHIHO, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: POLISHING PAD

**REQUEST FOR PRIORITY**

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number \_\_\_\_\_, filed \_\_\_\_\_, is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §120**.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119(e)**:  
**Application No.** \_\_\_\_\_ **Date Filed** \_\_\_\_\_

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119**, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-321856	November 5, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number \_\_\_\_\_  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) \_\_\_\_\_  
☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

**C. Irvin McClelland**  
**Registration Number 21,124**

Customer Number

**22850**

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

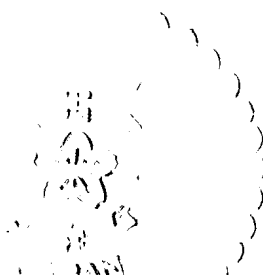
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年11月5日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-321856  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2002-321856]

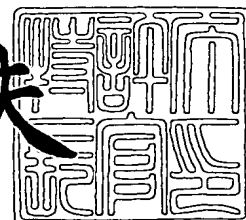
出願人 JSR株式会社  
Applicant(s):



2003年8月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3065730

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2758-0206

【提出日】 平成14年11月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B24B 37/00  
H01L 21/304

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 志保 浩司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 青井 裕美

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 長谷川 亨

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 川橋 信夫

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100094190

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 清路

【電話番号】 052-682-8361

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100111752

【弁理士】

【氏名又は名称】 谷口 直也

【電話番号】 052-682-8361

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019471

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808090

【包括委任状番号】 0103242

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 研磨パッド

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 架橋重合体を含有する非水溶性マトリックス材と、該非水溶性マトリックス材中に分散された水溶性粒子と、を含有する研磨パッドにおいて、該水溶性粒子自体の水への溶解度が 25℃で 0.1～10 質量%であり、且つ研磨パッドを水に浸漬した際の該研磨パッド中に含まれる水溶性粒子の溶出度が 25℃で 0.05～50 質量%であることを特徴とする研磨パッド。

【請求項 2】 上記水溶性粒子自体の水への溶解度が 50℃で 0.5～15 質量%であり、且つ研磨パッドを水に浸漬した際の研磨パッド中に含まれる水溶性粒子の溶出度が 50℃で 0.05～50 質量%である請求項 1 に記載の研磨パッド。

【請求項 3】 上記水溶性粒子の pH 3 から pH 11 の全範囲における水への溶解度が 25℃で 0.1～3 質量%である請求項 1 に記載の研磨パッド。

【請求項 4】 上記架橋重合体を含有する非水溶性マトリックス材の少なくとも一部は、架橋された 1, 2-ポリブタジエンである請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の研磨パッド。

【請求項 5】 架橋重合体を含有する非水溶性マトリックス材と、該非水溶性マトリックス材中に分散された水溶性粒子と、を含有する研磨パッドにおいて、該水溶性粒子自体の pH 3 から pH 11 の全範囲における水への溶解度が 25℃で 0.1～10 質量%であり、且つ pH 7 の場合の 25℃での水への溶解度に対して、pH 3 から pH 11 の全範囲における 25℃での水への溶解度が±50%以内であることを特徴とする研磨パッド。

【請求項 6】 上記水溶性粒子自体の pH 3 から pH 11 の全範囲における 25℃での水への溶解度が 0.1～3 質量%であり、且つ pH 7 の場合の 25℃での水への溶解度に対して、pH 3 から pH 11 の全範囲における 25℃での水への溶解度が±50%以内である請求項 5 に記載の研磨パッド。

【請求項 7】 上記架橋重合体を含有する非水溶性マトリックス材の少なくとも一部は、架橋された 1, 2-ポリブタジエンである請求項 5 又は 6 に記載の

研磨パッド。

【請求項 8】 架橋重合体を含む非水溶性マトリックス材と、該非水溶性マトリックス材中に分散された水溶性粒子と、を含む研磨パッドにおいて、上記水溶性粒子がアミノ基、エポキシ基、イソシアヌレート基及びヒドロキシル基を少なくとも 1 種含有することを特徴とする研磨パッド。

【請求項 9】 上記水溶性粒子自体の pH 3 から pH 11 の全範囲における水への溶解度が 25℃で 0.1～10 質量%であり、且つ研磨パッドを水に浸漬した際の該研磨パッド中に含まれる水溶性粒子の pH 3 から pH 11 の全範囲における溶出度が 25℃で 0.05～50 質量%である請求項 8 に記載の研磨パッド。

【請求項 10】 上記水溶性粒子自体の pH 3 から pH 11 の全範囲における水への溶解度が 25℃で 0.1～10 質量%であり、且つ pH 7 の場合の 25℃での水への溶解度に対して、pH 3 から pH 11 の全範囲における 25℃での水への溶解度が±50%以内である請求項 8 又は 9 に記載の研磨パッド。

【請求項 11】 上記水溶性粒子自体の pH 3 から pH 11 の全範囲における水への溶解度が 25℃で 0.1～3 質量%であり、且つ pH 7 の場合の 25℃での水への溶解度に対して、pH 3 から pH 11 の全範囲における 25℃での水への溶解度が±50%以内である請求項 10 に記載の研磨パッド。

【請求項 12】 上記架橋重合体を含む非水溶性マトリックス材の少なくとも一部は、架橋された 1, 2-ポリブタジエンである請求項 8 乃至 11 のいずれかに記載の研磨パッド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は研磨パッドに関する。更に詳しくは、スラリーの保持性が良好であり、硬度が高く、十分な平坦性を有する研磨面とすることができる等の優れた研磨特性を備える研磨パッドに関する。

本発明は半導体ウェハ等の表面の研磨に広く利用される。

【0002】

## 【従来の技術】

高い平坦性を有する研磨面を形成することができる研磨方法としてCMP（Chemical Mechanical Polishing）が近年注目されている。CMPでは研磨パッドと被研磨面とを摺動させながら、研磨パッド表面に、砥粒が分散された水系分散体であるスラリーを上方から流下させて研磨が行われる。

このCMPにおいて生産性を大きく左右する因子として研磨速度が挙げられるが、この研磨速度は従来よりもスラリーの保持量を多くすることにより大幅に向上できるとされている。

## 【0003】

従来より、CMPでは微細な気泡を含有するポリウレタンフォームを研磨パッドとして用い、この研磨パッドの表面に開口する穴（以下、「ポア」という。）にスラリーを保持させて研磨が行われる。

しかし、ポリウレタンフォームでは発泡状態を自在に制御することは難しく、気泡の大きさ、発泡密度等をフォームの全体に渡って均一に制御することは極めて困難である。その結果、ポリウレタンフォームからなる研磨パッドの品質がばらつき、研磨速度等がばらつく原因となっている。

## 【0004】

この発泡体からなる研磨パッドに対して、よりポアの制御が容易な研磨パッドとして、水溶性物質を種々の樹脂中に分散させたものが知られている（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3参照。）。これらのうち、特許文献1及び特許文献2においては、水溶性物質を含有する研磨パッドの有効性が記載されている。また、特許文献3では、マトリックス材の材質が検討され、より安定した研磨と研磨速度の向上が認められるが、スラリーの保持性及び研磨速度は必ずしも十分ではない。

更に、従来から、広い範囲のpH域においてそれぞれ異なるpHを有するスラリーが用いられており、これらのpHの異なる種々のスラリーに対応し得る研磨パッドが望まれている。

## 【0005】

## 【特許文献 1】

特表平 8 - 5 0 0 6 2 2 号公報

## 【特許文献 2】

特開 2 0 0 0 - 3 4 4 1 6 号公報

## 【特許文献 3】

特開 2 0 0 0 - 3 3 5 5 2 号公報

## 【0 0 0 6】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、広い範囲の pH 域においてそれぞれ異なる pH を有するスラリーを用いた場合でも、スラリーの保持性に優れるため研磨速度が大きく、また、硬度が高く、十分な平坦性を有する研磨面とすることができ、研磨中及びドレッシング後にもその保持性及び研磨速度の低下を効果的に防止することができる研磨パッドを提供することを目的とする。

## 【0 0 0 7】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、研磨中にスラリーの保持性及び研磨速度が次第に低下する機構、及びダイヤモンド砥石等により研磨パッド表面のポアを形成（面出し）又は更新（面更新）を行うドレッシングにおけるポア形成の機構を詳細に検討した。その結果、従来の研磨パッド表面に上記研磨及びドレッシング等によりずり応力が働いた場合、主構成材料であるマトリックス材は伸びを生じ、その後、塑性変形するためにポアが塞がれることが分かった。更に、被研磨面だけでなくマトリックス材自身の屑も発生するため、この屑によってもポアが塞がれることが分かった。即ち、これらの原因により研磨速度の維持が困難であることが分かった。これらを防止する方法としてマトリックス材に弾性回復性を発現する架橋構造を有する材料を用いることが効果的ではあるが、より安定した研磨が望まれており、また、スラリーの保持性及び研磨速度の更なる向上も必要である。

本発明は、このような知見に基づきなされたものである。

## 【0 0 0 8】

本発明は以下のとおりである。



1. 架橋重合体を含有する非水溶性マトリックス材と、該非水溶性マトリックス材中に分散された水溶性粒子と、を含有する研磨パッドにおいて、該水溶性粒子自体の水への溶解度が25℃で0.1～10質量%であり、且つ研磨パッドを水に浸漬した際の該研磨パッド中に含まれる水溶性粒子の溶出度が25℃で0.05～50質量%であることを特徴とする研磨パッド。

2. 上記水溶性粒子自体の水への溶解度が50℃で0.5～15質量%であり、且つ研磨パッドを水に浸漬した際の研磨パッド中に含まれる水溶性粒子の溶出度が50℃で0.05～50質量%である上記1.に記載の研磨パッド。

3. 上記水溶性粒子自体のpH3からpH11の全範囲における水への溶解度が25℃で0.1～3質量%である上記1.に記載の研磨パッド。

4. 上記架橋重合体を含有する非水溶性マトリックス材の少なくとも一部は、架橋された1,2-ポリブタジエンである上記1.乃至3.のいずれかに記載の研磨パッド。

5. 架橋重合体を含有する非水溶性マトリックス材と、該非水溶性マトリックス材中に分散された水溶性粒子と、を含有する研磨パッドにおいて、該水溶性粒子自体のpH3からpH11の全範囲における水への溶解度が25℃で0.1～10質量%であり、且つpH7の場合の25℃での水への溶解度に対して、pH3からpH11の全範囲における25℃での水への溶解度が±50%以内であることを特徴とする研磨パッド。

6. 上記水溶性粒子自体のpH3からpH11の全範囲における25℃での水への溶解度が0.1～3質量%であり、且つpH7の場合の25℃での水への溶解度に対して、pH3からpH11の全範囲における25℃での水への溶解度が±50%以内である上記5.に記載の研磨パッド。

7. 上記架橋重合体を含有する非水溶性マトリックス材の少なくとも一部は、架橋された1,2-ポリブタジエンである上記5.又は6.に記載の研磨パッド。

8. 架橋重合体を含有する非水溶性マトリックス材と、該非水溶性マトリックス材中に分散された水溶性粒子と、を含有する研磨パッドにおいて、上記水溶性粒子がアミノ基、エポキシ基、イソシアヌレート基及びヒドロキシル基を少なく

とも 1 種含有することを特徴とする研磨パッド。

9. 上記水溶性粒子自体の pH 3 から pH 11 の全範囲における水への溶解度が 25℃で 0.1～10 質量%であり、且つ研磨パッドを水に浸漬した際の該研磨パッド中に含まれる水溶性粒子の pH 3 から pH 11 の全範囲における溶出度が 25℃で 0.05～50 質量%である上記 8. に記載の研磨パッド。

10. 上記水溶性粒子自体の pH 3 から pH 11 の全範囲における水への溶解度が 25℃で 0.1～10 質量%であり、且つ pH 7 の場合の 25℃での水への溶解度に対して、pH 3 から pH 11 の全範囲における 25℃での水への溶解度が ±50%以内である上記 8. 又は 9. に記載の研磨パッド。

11. 上記水溶性粒子自体の pH 3 から pH 11 の全範囲における水への溶解度が 25℃で 0.1～3 質量%であり、且つ pH 7 の場合の 25℃での水への溶解度に対して、pH 3 から pH 11 の全範囲における 25℃での水への溶解度が ±50%以内である上記 10. に記載の研磨パッド。

12. 上記架橋重合体を含有する非水溶性マトリックス材の少なくとも一部は、架橋された 1, 2-ポリブタジエンである上記 8. 乃至 11. のいずれかに記載の研磨パッド。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳しく説明する。

上記「非水溶性マトリックス材」（以下、単に「マトリックス材」ともいう。）には、架橋重合体が含有される。

上記「架橋重合体」は、マトリックス材を構成し、架橋構造を有することによりマトリックス材に弾性回復力を付与する。架橋重合体を含有することにより、研磨時に研磨パッドにかかるずり応力による変位を小さく抑えることができ、研磨時及びドレッシング時にマトリックス材が過度に引き延ばされ塑性変形してポアが埋まること、また、研磨パッド表面が過度に毛羽立つこと等を効果的に抑制することができる。従って、ポアが効率よく形成され、研磨時のスラリーの保持性の低下が少なく、また、毛羽立ちが少なく研磨平坦性等が阻害されることもない。

**【0010】**

このような架橋重合体としては、熱可塑性樹脂、エラストマー、ゴム及び硬化性樹脂（熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等、熱、光等により、硬化される樹脂）等の未架橋重合体のうちの1種が架橋されてなる架橋重合体や、これらの未架橋重合体のうちの2種以上が共架橋されてなる架橋重合体等が挙げられる。また、重合体の一部が架橋されていてもよく、全体が架橋されていてもよい。更に、重合体の一部が架橋された架橋重合体と未架橋重合体との混合物でもよいし、全体が架橋された架橋重合体と未架橋重合体との混合物でもよい。尚、架橋方法は、架橋剤による化学架橋、又は紫外線又は電子線等の照射による放射線架橋のいずれでもよい。

**【0011】**

熱可塑性樹脂としては、1, 2-ポリブタジエン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA、通常、3質量%以上の酢酸ビニル単位を含有する。）及びポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体（ABS樹脂等）、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリル系樹脂 {（メタ）アクリレート系樹脂等}、ビニルエステル系樹脂（EVAを除く。）、飽和ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、フッ素樹脂（ポリフッ化ビニリデン等）、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂等が挙げられる。

**【0012】**

エラストマーとしては、ポリオレフィン系エラストマー（EVAを除く。）、スチレン系エラストマー {スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体、その水素添加ブロック共重合体（SEBS）等}、熱可塑性ポリウレタン系エラストマー、熱可塑性ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、シリコン樹脂系エラストマー、フッ素樹脂系エラストマー等が挙げられる。

**【0013】**

ゴムとしては、ブタジエン系ゴム（高シスブタジエンゴム、低シスブタジエンゴム等）、イソプレン系ゴム、スチレン-ブタジエン系ゴム、スチレン-イソプレン系ゴム等の共役ジエン系ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン系ゴム等のニトリル系ゴム、アクリル系ゴム、エチレン-プロピレン系ゴム、エチレン-プロ

ピレンーゲン系ゴム等のエチレン- $\alpha$ -オレフィン系ゴム、及び、ブチルゴムやシリコンゴムやフッ素ゴム等のその他のゴムが挙げられる。

硬化性樹脂としては、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ポリウレタン-ウレア系樹脂、ウレア系樹脂、ケイ素系樹脂、フェノール系樹脂等が挙げられる。

#### 【0014】

これらの架橋重合体のうちでは、1, 2-ポリブタジエン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体、ポリアクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、飽和ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂及びポリアセタール系樹脂のうちの少なくとも1種が架橋された架橋重合体が好ましい。また、これらの樹脂のうちの2種以上が共架橋された架橋重合体であってもよい。これらの架橋重合体は、成形性及び耐摩耗性を向上させる効果が大い。また、吸水による軟化が少なく、スラリー中に含有される酸やアルカリに対して安定である。

これらは1種のみが含有されていてもよく、2種以上が含有されていてもよい

#### 【0015】

尚、マトリックス材は、酸無水物基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基等により変性されていてもよい。この変性によりマトリックス材と水溶性粒子及びスラリーとの親和性を調節することができる。尚、水溶性粒子がアミノ基、エポキシ基、イソシアヌレート基及びヒドロキシル基を少なくとも1種含有する場合は、官能基を含有するマトリックス材と、官能基を含有する水溶性粒子とが、所要量の水溶性粒子が溶出し得ないほどに反応しないことが好ましい。

#### 【0016】

マトリックス材は、J I S K 6 2 5 1に準じ、マトリックス材からなる試験片を80℃において破断させた場合に、破断後に残留する伸び(以下、単に「破断残留伸び」という)が100%以下であることが好ましい。即ち、破断した後の標線間合計距離が破断前の標線間距離の2倍以下であることが好ましい。こ

の破断残留伸びは 3 0 % 以下（更に好ましくは 1 0 % 以下、とりわけ好ましくは 5 % 以下、通常 0 % を超える。）であることがより好ましい。破断残留伸びが 1 0 0 % を超えると、研磨時及び面更新時に研磨パッド表面から掻き取られた又は引き伸ばされた微細片がポアを塞ぎ易くなる傾向にあり好ましくない。

#### 【 0 0 1 7 】

尚、上記「破断残留伸び」とは、J I S K 6 2 5 1 「加硫ゴムの引張試験方法」に準じて、試験片形状ダンベル状 3 号形、引張速度 5 0 0 mm / 分、試験温度 8 0 °C で引張試験において試験片を破断させた場合に、破断して分割された試験片の各々の標線から破断部までの合計距離から、試験前の標線間距離を差し引いた伸びである。また、実際の研磨においては摺動により発熱するため温度 8 0 °C における試験となっている。

#### 【 0 0 1 8 】

また、マトリックス材の含水率は 3 % 以下であることが好ましく、より好ましくは 2 % 以下、特に好ましくは 1 % 以下である。含水率が 3 % 以下と低い場合は、研磨パッドの内部における水溶性粒子の膨潤等が十分に抑えられ、硬度の高い研磨パッドとすることができ、面内均一性やローカルプラナリティ等の研磨特性が向上する。マトリックス材の含水率が 3 % を超えると、マトリックス材中の水溶性粒子が溶解及び／又は膨潤する可能性があり、面内均一性やローカルプラナリティ等の研磨特性が低下することがあり好ましくない。

#### 【 0 0 1 9 】

上記「水溶性粒子」は、研磨の際に研磨パッドが水及び／又は水系分散体であるスラリーと接触した際に、マトリックス材から離脱する。特に、研磨パッドの最表層近傍に存在する水溶性粒子が溶出し、それによりポアが形成される。このポアはスラリーを保持し、研磨屑を一時的に滞留させる機能を有する。尚、マトリックス材中に分散されている水溶性粒子は、水との接触により溶解して離脱するばかりでなく、水等を含有して膨潤し、ゲル状となってマトリックス材から遊離することもある。更に、水溶性粒子は、水ばかりでなく、メタノール等のアルコール系溶剤を含有する水系混合媒体との接触によっても溶解又は膨潤し、マトリックス材から離脱又は遊離する。

## 【0020】

水溶性粒子としては有機系水溶性粒子及び無機系水溶性粒子が挙げられる。これらのうちでは、一般に水への溶解度が低い有機系水溶性粒子が好ましい。有機系水溶性粒子としては、糖類（ $\alpha$ 、 $\beta$ 又は $\gamma$ -シクロデキストリン、デキストリン及びでんぷん等の多糖類、乳糖、マンニット等）、セルロース類（ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース等）、蛋白質、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリエチレンオキサイド、水溶性の感光性樹脂、スルホン化ポリイソプレン、スルホン化ポリイソプレン共重合体等からなる粒子が挙げられる。これらのうちではヒドロキシル基を含有する粒子が特に好ましい。また、水への溶解度が低く、本発明において使用することができる無機系水溶性粒子としては、硫酸カルシウム等からなる粒子が挙げられる。尚、より溶解度の高い硫酸マグネシウム等からなる粒子であっても、アミノ基等を含有させることにより溶解度が適度な範囲に低下したものは使用することができる。

これらの水溶性粒子は1種のみが含有されていてもよいし、2種以上が含有されていてもよい。

## 【0021】

また、この水溶性粒子の平均粒径は0.1～500 $\mu$ m、より好ましくは0.5～100 $\mu$ mである。平均粒径が0.1 $\mu$ m未満であると、形成されるポアの大きさが使用する砥粒より小さくなるためスラリーを十分に保持できる研磨パッドが得難くなる傾向にある。一方、500 $\mu$ mを超えると、形成されるポアの大きさが過大となり、得られる研磨パッドの機械的強度及び研磨速度が低下する傾向にある。また、粒径分布については特に制限はなく、粒子径が揃っていても、不揃いでもよい。更に、水溶性粒子の形状は特に制限されず、板状、粒状、無定型、球状、スピンドル状、針状、その他いずれの形状であってもよい。

## 【0022】

この水溶性粒子の研磨パッド中の含有量は、マトリックス材と水溶性粒子との合計を100体積%とした場合に、水溶性粒子は0.1～90体積%、より好ましくは1～60体積%、特に好ましくは2～40体積%である。水溶性粒子の含



有量が0.1体積%未満であると、得られる研磨パッドにおいてポアが十分に形成されず研磨速度が低下する傾向にある。一方、90体積%を超えて水溶性粒子を含有する場合は、得られる研磨パッドにおいて研磨パッド内部に存在する水溶性粒子が膨潤又は溶解することを十分に防止でき難くなる傾向にあり、研磨パッドの硬度及び機械的強度を適正な値に保持し難くなる。

#### 【0023】

また、水溶性粒子には、エポキシ樹脂、ポリイミド、ポリアミド、ポリシリケート、各種カップリング剤等が、物理的に吸着されていてもよく、化学結合していてもよく、更にはこの両方により接していてもよい。これによって水溶性粒子の吸湿が抑制されるため好ましい。更に、上記の材料によって水溶性粒子の最外部の少なくとも一部に外殻が形成されることが好ましく、この場合は水溶性粒子の吸湿がより抑制される。上記の材料のうちで、より好ましいのは、カップリング剤であり、カップリング剤のうちでも、アミノ基、エポキシ基及びイソシアヌレート基を少なくとも1種含有するカップリング剤が特に好ましい。

#### 【0024】

また、水溶性粒子が、アミノ基、エポキシ基、イソシアヌレート基及びヒドロキシル基を少なくとも1種含有する場合は、マトリックス材と水溶性粒子との相溶化剤及び／又は分散安定化剤として機能し、マトリックス材と水溶性粒子との親和性を高め、マトリックス材中での水溶性粒子の分散性を向上させることができる。このように水溶性粒子の分散性が向上することにより、均質な研磨パッドとすることができ、面内均一性やローカルプラナリティ等の研磨特性が向上する。この官能基としては前記のようにヒドロキシル基が好ましい。尚、マトリックス材が酸無水物基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基等により変性されている場合は、官能基を含有する水溶性粒子と、官能基を含有するマトリックス材とが、所要量の水溶性粒子が溶出し得ないほどに反応しないことが好ましい。

#### 【0025】

アミノ基、エポキシ基及びイソシアヌレート基を少なくとも1種含有するカップリング剤としては、各種のカップリング剤を使用することができる。例えば、

シラン系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、チタニウム系カップリング剤、ジルコニア系カップリング剤などが挙げられる。これらのうちではシラン系カップリング剤が用いられることが多く、アミノ基含有シラン系カップリング剤、エポキシ基含有シラン系カップリング剤、イソシアヌレート基含有シラン系カップリング剤がより好ましい。

### 【0026】

アミノ基含有シラン系カップリング剤としては、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピル（メチル）ジメトキシシラン、アミノプロピル（メチル）ジエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ブチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピル（メチル）ジメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(6-アミノヘキシル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(6-アミノヘキシル)- $\gamma$ -アミノプロピル（メチル）ジメトキシシラン、N-(6-アミノヘキシル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-[スチリル（アミノメチル）]- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-[スチリル（アミノメチル）]- $\gamma$ -アミノプロピル（メチル）ジメトキシシラン、N-[スチリル（アミノメチル）]- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N[N- $\beta$ -(アミノエチル)アミノエチル]- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N[N- $\beta$ -(アミノエチル)アミノエチル]- $\gamma$ -アミノプロピル（メチル）ジメトキシシラン、N[N- $\beta$ -(アミノエチル)アミノエチル]- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N[N-(ベンジルメチル)アミノエチル]- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N[N-(ベンジルメチル)アミノエチル]- $\gamma$ -アミノプロピル（メチル）ジメトキシシラン、N[N-(ベンジルメチル)アミノエチル]- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N[N-(ベンジル)アミノエチル]- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N[N-(ベンジル)アミノエチル]- $\gamma$ -アミノプロピル（メチル）ジメトキシシラン、N[N-(ベンジル)アミノエチル]- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシ



ラン、N-フェニルアミノプロピル（メチル）ジメトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルアミノメチルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノメチル（メチル）ジメトキシシラン、N-フェニルアミノメチルトリエトキシシラン、ビス（トリメトキシシリルプロピル）アミン、P-[N-(2-アミノエチル)アミノメチル]フェネチルトリメトキシシラン、N-[(3-トリメトキシシリル)プロピル]ジエチレントリアミン、N-[(3-トリメトキシシリル)プロピル]トリエチレンテトラミン、N-3-トリメトキシシリルプロピル-m-フェニレンジアミン等が挙げられる。

これらのうちでは、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピル（メチル）ジメトキシシラン及びN- $\beta$ -(アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等が好ましい。

#### 【0027】

また、エポキシ基含有シラン系カップリング剤としては、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピル（メチル）ジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピル（メチル）ジメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

これらのうちでは、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン及び $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等が好ましい。

#### 【0028】

更に、イソシアヌレート基含有シラン系カップリング剤としては、（トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、（トリエトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、（トリイソプロポキシシリルプロピル）イソシアヌレート、1,3-ビス（トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、1,3-ビス（トリエトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、1,3-ビス（トリイソプロポキシシリルプロピル）イソシアヌレート、1,5-ビス（トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、1,5-ビス（トリエトキシシリルプロピル）イソ

シアヌレート、1, 5-ビス（トリイソプロポキシシリルプロピル）イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス（トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス（トリエトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス（トリイソプロポキシシリルプロピル）イソシアヌレート等が挙げられる。

これらのうちでは、1, 3, 5-トリス（トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス（トリエトキシシリルプロピル）イソシアヌレート等が好ましい。

これらのカップリング剤は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、異なる種類の官能基を含有するカップリング剤を併用することもできる。

#### 【0029】

アミノ基、エポキシ基及びイソシアヌレート基を少なくとも1種含有するカップリング剤を用いた処理は、このカップリング剤を水溶性粒子に対して0.001～10質量%、より好ましくは0.01～5質量%用いて行うことができる。このカップリング剤処理によって、水溶性粒子は、アミノ基、エポキシ基及びイソシアヌレート基を少なくとも1種表面に含有することになる。尚、前記の外殻が形成されている場合、この外殻は水溶性粒子の一部のみに形成されていても十分に上記効果を得ることができる。

#### 【0030】

水溶性粒子自体の水（脱イオン水）への溶解度は25℃で0.1～10質量%であり、好ましくは0.2～8質量%、より好ましくは0.5～5質量%である。この溶解度が0.1質量%未満であると、研磨時の水溶性粒子の溶出が不十分となり、ポアを十分に形成できなくなる可能性があり、研磨速度が低下することがある。一方、溶解度が10質量%を超えると、後述する水溶性粒子の研磨パッドからの溶出度が上限を上回る可能性があり好ましくない。溶解度がこの範囲にあることにより、本発明の研磨パッドが研磨時に各種スラリーと接触した際に、研磨パッドの最表層近傍に存在する水溶性粒子が溶解又は膨潤することにより脱離又は遊離し、適度なポアの形成が容易となる。

## 【0031】

また、水溶性粒子が、アミノ基、エポキシ基及びイソシアヌレート基を少なくとも1種含有する場合は、水への溶解度を低下させることができ、水溶性粒子自体の溶解度をより容易に適正な範囲とすることができる。更には水溶性粒子のpH3からpH11の全範囲、好ましくはpH1からpH13の全範囲における水への溶解度は25℃で0.1～3質量%、特に0.5～2.5質量%であることが好ましい。このように水への溶解度が低い場合は、後記の溶出度を好ましい範囲に容易に調整することができ、研磨パッド内部までポアが形成されることが防止され、十分な硬度を有する研磨パッドとすることができ、面内均一性やローカルプラナリティ等の研磨特性が向上する。

ここで、水溶性粒子のpH3からpH11の全範囲、好ましくはpH1からpH13の全範囲における水への溶解度は、脱イオン水に硝酸又は水酸化カリウムを添加し、pH調整した水を用いて測定した溶解度である。以下も同様である。

## 【0032】

更に、50℃での水溶性粒子自体の水への溶解度は0.5～15質量%であることが好ましく、より好ましくは0.7～12質量%、特に好ましくは1～10質量%である。この溶解度が0.5質量%未満であると、上記と同じくポアを十分に形成できなくなる可能性があり、研磨速度が低下することがある。一方、15質量%を超えると、上記と同じく水溶性粒子の研磨パッドからの溶出度が上限を上回る可能性があり好ましくない。

## 【0033】

また、上記の水溶性粒子自体のpH3からpH11の全範囲、好ましくはpH1からpH13の全範囲における水への溶解度は25℃で0.1～10質量%であり、且つpH7の場合の25℃での水への溶解度に対して、pH3からpH11の範囲、好ましくはpH1からpH13における25℃での溶解度が±50%以内、好ましくは30%以内、より好ましくは20%以内であることが好ましい。特に、水溶性粒子自体のpH3からpH11の全範囲、好ましくはpH1からpH13の全範囲における水への溶解度は25℃で0.1～3質量%、特に0.5～2.5質量%であり、且つpH7の場合の25℃での水への溶解度に対して

、p H 3 から p H 1 1 の全範囲、好ましくは p H 1 から p H 1 3 の全範囲における 2 5 ℃での溶解度が± 5 0 %以内、好ましくは 3 0 %以内、より好ましくは 2 0 %以内であることが特に好ましい。溶解度の p H による変化がこの範囲にあることにより、研磨時の p H にかかわらず、更には研磨中に p H が変化しても、研磨パッドの最表層近傍に存在する水溶性粒子が溶解又は膨潤することにより脱離又は遊離し、適度なポアの形成が容易となる。

#### 【 0 0 3 4 】

更に、研磨パッドを水に浸漬した際の研磨パッド中に含まれる水溶性粒子の溶出度は 2 5 ℃で 0 . 0 5 ～ 5 0 質量%であることが好ましく、より好ましくは 0 . 1 ～ 2 5 質量%、特に好ましくは 0 . 2 ～ 1 0 質量%である。また、5 0 ℃でも同様に 0 . 0 5 ～ 5 0 質量%であることが好ましく、より好ましくは 0 . 1 ～ 2 5 質量%、特に好ましくは 0 . 2 ～ 1 0 質量%である。溶出度が 0 . 0 5 質量%未満であると、ポアが十分に形成されず、所望の研磨速度が発現しない可能性がある。また、5 0 質量%を超えると、研磨パッド内部までポアが形成される可能性があり、研磨パッドの硬度が低下し、面内均一性やローカルプラナリティ等の研磨特性が悪化する可能性があり好ましくない。

#### 【 0 0 3 5 】

この水への溶出度は、p H 3 から p H 1 1 の範囲、好ましくは p H 2 から p H 1 3 の範囲において 2 5 ℃で 0 . 0 5 ～ 5 0 質量%であることが好ましく、より好ましくは 0 . 1 ～ 2 5 質量%、特に好ましくは 0 . 2 ～ 1 0 質量%である。この範囲の p H において溶出度が所定の範囲にあることにより、研磨時の p H にかかわらず、更には研磨中に p H が変化しても、水溶性粒子の過度な溶出が抑えられ、研磨パッドの最表層近傍に存在する水溶性粒子のみが溶解又は膨潤することにより脱離又は遊離し、適度なポアの形成が容易となる。また、パッドの硬度の低下も抑えられるため、面内均一性やローカルプラナリティ等の優れた研磨特性が維持される。

ここで、水溶性粒子の p H 3 から p H 1 1 の全範囲、好ましくは p H 1 から H 1 3 の全範囲における水への溶出度は、脱イオン水に硝酸又は水酸化カリウムを添加し、p H 調整した水を用いて測定した溶出度である。

尚、水溶性粒子の水への溶出度は、研磨パッドを質量比で2倍量の水（脱イオン水）に25℃で12時間浸漬した際に水に溶出した水溶性粒子の質量を、浸漬前の研磨パッドに含有されていた水溶性粒子の質量で除して100倍した値として算出することができる。

#### 【0036】

水溶性粒子は、ポアを形成する機能以外にも、研磨パッドの押し込み硬さを大きくする機能を有する（例えば、ショアーD硬度35～100）。この押し込み硬さが大きいことにより、研磨パッドにおいて被研磨面に負荷する圧力を大きくすることができる。このため、研磨速度を向上させるばかりでなく、同時に高い研磨平坦性が得られる。従って、この水溶性粒子は、研磨パッドにおいて十分な押し込み硬さを確保できる中実体であることが特に好ましい。

#### 【0037】

ポアの大きさは0.1～500 $\mu$ m（より好ましくは0.5～100 $\mu$ m）であることが好ましい。このポアの大きさが0.1 $\mu$ m未満であると砥粒の粒径より小さくなることがあるため、砥粒を十分に保持し難くなる傾向にある。一方、ポアの大きさが500 $\mu$ mを超えると十分な強度及び押し込み硬さを得難くなる傾向にある。

#### 【0038】

本発明においては、非水溶性マトリックス及び／又は水溶性粒子中に、従来からスラリーに含有されている砥粒、酸化剤、アルカリ金属の水酸化物、酸、使用時に酸を発生する塩、pH調節剤、界面活性剤及びスクラッチ防止剤等の1種又は2種以上を含有することができる。これにより研磨時に水のみを供給して研磨を行うことも可能となる。

上記砥粒としては、シリカ、アルミナ、セリア、ジルコニア及びチタニア等からなる粒子を挙げることができる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

#### 【0039】

上記酸化剤としては、過酸化水素、過酢酸、過安息香酸、tert-ブチルハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物、過マンガン酸カリウム等の過マンガン

酸化合物、重クロム酸カリウム等の重クロム酸化合物、ヨウ素酸カリウム等のハロゲン酸化合物、硝酸及び硝酸鉄等の硝酸化合物、過塩素酸等の過ハロゲン酸化合物、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、並びにヘテロポリ酸等が挙げられる。これらの酸化剤のうちでは、分解生成物が無害である過酸化水素及び有機過酸化物の他、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩が特に好ましい。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

#### 【0040】

上記アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、及び水酸化セシウム等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

上記酸としては有機酸及び無機酸が挙げられる。このうち有機酸としては、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、イソプレンスルホン酸、グルコン酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、グリコール酸、マロン酸、ギ酸、シユウ酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸及びフタル酸等が挙げられる。また、無機酸としては、硝酸、塩酸及び硫酸等が挙げられる。これら酸は1種又は2種以上を用いることができる。

上記塩としては、上記酸のアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、カルシウム塩、マグネシウム塩等のアルカリ土類金属塩等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

#### 【0041】

上記界面活性剤としては、カチオン系、アニオン系及びノニオン系を挙げることができる。このうちカチオン系界面活性剤としては、脂肪族アミン塩、脂肪族アンモニウム塩等が挙げられる。また、アニオン系界面活性剤としては、脂肪酸石鹸、アルキルエーテルカルボン酸塩等のカルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩等の硫酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩等のリン酸エステル塩などが挙げられる。更に、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のエーテル型、グリ

セリンエステルのポリオキシエチレンエーテル等のエーテルエステル型、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、グリセリンエステル、ソルビタンエステル等のエステル型などが挙げられる。これらは 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

#### 【 0 0 4 2 】

上記スクラッチ防止剤としては、ビフェノール、ビピリジル、2-ビニルピリジン及び4-ビニルピリジン、サリチルアルドキシム、o-フェニレンジアミン及びm-フェニレンジアミン、カテコール、o-アミノフェノール、チオ尿素、N-アルキル基含有（メタ）アクリルアミド、N-アミノアルキル基含有（メタ）アクリルアミド、7-ヒドロキシー-5-メチル-1, 3, 4-トリアザインドリジン、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、フタラジン、メラミン及び3-アミノ-5, 6-ジメチル-1, 2, 4-トリアジン等が挙げられる。これらは 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

#### 【 0 0 4 3 】

また、非水溶性マトリックス材は、上記従来からスラリーに含有されている各種材料以外に、相溶化剤、充填剤、軟化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、可塑剤等の各種の添加剤を添加することができる。このうち相溶化剤としては、酸無水物基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、オキサゾリン基、アミノ基等により変性された単独重合体、ブロック共重合体、ランダム共重合体、及び種々のノニオン系界面活性剤等を使用することができる。また、充填剤としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、クレー等の剛性を向上させる材料、及びシリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、二酸化マンガン、三酸化二マンガン、炭酸バリウム等の研磨効果を備える材料等を用いることができる。更に、硫黄や過酸化物等の反応性添加物を添加して反応させ、架橋させることもできる。

#### 【 0 0 4 4 】

研磨パッドを形成するための組成物の調製方法は特に限定されない。混練工程を有する場合は公知の混練機等により混練を行うことができる。例えば、ロール、ニーダー、バンバリーミキサー、押出機（単軸、多軸）等の混練機を挙げるこ

とができる。尚、混練された研磨パッド用組成物は、プレス成形、押出成形、射出成形等を行うことによりシート状、ブロック状又はフィルム状等の所望の形状に加工することができる。また、これを所望の大きさに加工することにより研磨パッドを得ることができる。

#### 【 0 0 4 5 】

また、水溶性粒子と未架橋重合体とを上記の方法により混練し、その後、所望の形状に加工し、この成形体を前記の方法により架橋することにより研磨パッドを得ることができる。架橋のための加熱温度は室温～300℃、好ましくは50～200℃とすることができる。また、水溶性粒子と未架橋重合体とを含有する組成物を金型内で成形するとともに、架橋させることができ、予め所望の形状に成形した成形体を架橋させることもできる。

#### 【 0 0 4 6 】

また、水溶性粒子をマトリックス材中に分散させる方法は特に限定されないが、通常、未架橋重合体、水溶性粒子及びその他の添加剤等を上記のように混練して分散させることができる。この混練において未架橋重合体は加工し易いように加熱されて混練されるが、この時の温度において水溶性粒子は固体であることが好ましい。固体であることにより、未架橋重合体との相溶性の大きさに関わらず水溶性粒子を前記の好ましい平均粒径を呈する状態で分散させ易くなる。従って、使用する未架橋重合体の加工温度により、水溶性粒子の種類を選択することが好ましい。

#### 【 0 0 4 7 】

本発明の研磨パッドのショアーD硬度は前記のように35以上（通常100以下、より好ましくは50～90、更に好ましくは60～85）であることが好ましい。このショアーD硬度が35未満であると、研磨時に被研磨体に加えることのできる圧力が低下する傾向にあり、研磨速度が低下し、研磨平坦性が十分でなくなることもある。

#### 【 0 0 4 8 】

本発明の研磨パッドの表面（研磨面）にはスラリーの排出性を向上させる目的等で必要に応じて溝及びドットパターンを所定の形状で形成できる。また、この



研磨パッドの裏面（研磨面と反対側）に、例えばより軟質な層を張り合わせた研磨パッドのような多層構造を呈する研磨パッドとすることもできる。更に、この研磨パッドの形状は特に限定されず、円盤状、ベルト状、ローラー状等研磨装置に応じて適宜選択することができる。また、本発明の研磨パッドに貫通穴を設け、透光性を有する終点検出用の窓を装着することもできる。

#### 【0049】

本発明の研磨パッドは、各種の被研磨体の表面を研磨する研磨方法に使用することができる。この研磨方法によると、平坦性に優れた化学機械研磨を行うことができ、更に、高い研磨速度を得ることができる。

被研磨体は特に限定されず、各種の被研磨体を用いることができる。被研磨体としては、例えば、埋め込み材料を伴う被研磨体及び埋め込み材料を伴わない被研磨体等が挙げられる。

埋め込み材料を伴う被研磨体は、例えば、少なくともその表面側に溝を備える半導体装置となる基板（通常、少なくともウェハとこのウェハの表面に形成された絶縁膜とを備える。更には、絶縁膜表面に研磨時のストッパとなるストッパ層を備えることができる。）の表面側に、少なくとも溝内に所望の材料が埋め込まれるように堆積等（CVD等による）した積層体等である。この被研磨体の研磨に際しては、余剰に堆積等された埋め込み材料を本発明の研磨パッドを用いて研磨により除去し、その表面を平坦化する研磨を行うことができる。被研磨体が埋め込み材料の下層にストッパ層を備える場合にはストッパ層の研磨も研磨の後期には同時に行うことができる。

#### 【0050】

埋め込み材料は、特に限定されないが、例えば、①STI工程に用いられるP-TEOS、PE-TEOS、O<sub>3</sub>-TEOS、HDP-SiO及びFSG（フッ素添加SiO<sub>2</sub>系絶縁性膜）等のSiO<sub>2</sub>系絶縁材料、②ダマシン工程に用いられるAl及びCu等のうちの少なくとも1種からなるメタル配線用材料、③ビアプラグ形成工程に用いられるAl、Cu及びW等のうちの少なくとも1種からなるビアプラグ用材料、④層間絶縁膜形成工程に用いられるP-TEOS、PE-TEOS、O<sub>3</sub>-TEOS、HDP-SiO及びFSG等のSiO<sub>2</sub>系絶縁材



料、BPSG ( $\text{SiO}_2$  に B 及び／又は P を含有させた材料)、Low-k (有機系の低誘電絶縁材)、SOG、及び、HSQ-SOG (水素含有多孔質 SOG) 等の層間絶縁膜材料等が挙げられる。また、上記ストッパ層を構成するストッパ材料としては  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、TaN 及び TiN 等の窒化物系材料が挙げられる。

一方、埋め込み材料を伴わない被研磨体としては、ポリシリコン及びベアシリコン等が挙げられる。

#### 【0051】

また、被研磨体の研磨に際しては、通常、研磨剤を用いることができる。研磨剤は被研磨体により各々に適したものを適宜選択することが好ましいが、例えば、水系分散体が挙げられる。水系分散体を構成する材料も特に限定されないが、例えば、水、砥粒、酸化剤、アルカリ金属の水酸化物、酸、pH 調節剤、界面活性剤及びスクラッチ防止剤等の前記の各材料が挙げられる。これらは 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

#### 【0052】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

#### [1] 研磨パッド用組成物の調製及び研磨パッドの成形

##### 実施例 1

後に架橋されてマトリックス材となる 1, 2-ポリブタジエン (ジェイエスアール社製、商品名「JSR RB830」) 80 体積%と、水溶性粒子として予め 1 質量%の  $\gamma$ -(2-アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシランにより処理された

平均粒径が  $16\ \mu\text{m}$  の  $\beta$ -シクロデキストリン (横浜国際バイオ研究所社製、商品名「デキシーパール  $\beta$ -100」)、以下、変性後のものを「変性  $\beta$ -シクロデキストリン」という。) 20 体積%とを、 $170^\circ\text{C}$  に加熱されたルーダーにて混練した。その後、有機過酸化物 (日本油脂社製、商品名「パーヘキシン 25B」) 0.3 質量部を添加してさらに  $130^\circ\text{C}$  で混練した後、金型内にて  $170^\circ\text{C}$  で 20 分間架橋反応させて成形し、直径  $60\ \text{cm}$ 、厚さ  $3\ \text{mm}$  の研磨パッドを得た。

。

## 【0053】

得られたパッドの質量は約 1 kg であり、280 g の変性  $\beta$ -シクロデキストリンが含有されている。このパッドと質量で 2 倍量、即ち、2 kg の脱イオン水とをステンレス鋼製の容器に投入し、これを 25℃ に調温された恒温槽に収容し、マグネティックスターラーで攪拌した。12 時間経過後、パッドを取り出し、1.5 g の溶出液をアルミニウム皿に採取し、200℃ に調温された乾燥機により 30 分間乾燥させた。乾燥後、皿に残った固形分（変性  $\beta$ -シクロデキストリン）の質量は 3.0 mg であった。これらの数値から脱イオン水に溶出した  $\beta$ -シクロデキストリンの溶出度 [浸漬により溶出した変性  $\beta$ -シクロデキストリンの質量 / 研磨パッドに含有されていた変性  $\beta$ -シクロデキストリンの質量]  $\times 100$ 、を、下記のようにして算出したところ、約 1.4 質量% であった。また、50℃ に調温された恒温槽を用いた他は同様の実験を行ったときの溶出度は約 1.5 質量% であり、温度による差異は極めて小さいことが分かる。

溶出度の算出法；全溶出量を  $x$  (g)、皿に残った固形分の質量を  $y$  (3.0 mg) とすると、 $x / (2000 + x) = (y / 1000) / 1.5$  となり、 $x$  は 4.008 g となる。従って、溶出度は、 $(4.008 / 280) \times 100 = 1.428$  で約 1.4 % と算出される。

## 【0054】

尚、カップリング処理された変性  $\beta$ -シクロデキストリンの水への溶解度は 25℃ で 2.3 質量%、50℃ で 4.9 質量% であった。この変性  $\beta$ -シクロデキストリンの 25℃ における溶解度の pH 依存性を図 1 に示す。この図 1 によれば、pH 3、5、7、9 及び 11 における溶解度は、それぞれ 2.4 質量%、2.5 質量%、2.5 質量%、2.7 質量% 及び 2.6 質量% であった。また、pH 7 のときの溶解度に対して pH 3、5、9 及び 11 のときの各々の pH は、それぞれ -4 %、0 %、+8 %、及び +4 % であり、pH 3 から pH 11 の範囲において溶解度の変化が極めて小さいことが分かる。尚、pH の調整は硝酸又は水酸化カリウムを用いて行った。

## 【0055】

次いで、この研磨パッドの研磨面側に加藤機械社製オリジナル溝加工機を用い

て、溝幅の平均値が0.5 mm、溝深さの平均値が1 mm、ピッチの平均値が1.75 mmの環状の複数の溝を同心円状に形成した。その後、この研磨パッドの研磨性能を以下のようにして評価した。

(1) 研磨速度及びスクラッチの有無

研磨パッドを研磨装置 (SFT社製、型式「ラップマスター LM-15」) の定盤上に装着し、定盤の回転数を50 rpmとし、3倍に希釈した化学機械研磨用スラリー (ジェイエスアール社製、商品名「CMS 1101」) を流量100 cc/分の条件で用いて、SiO<sub>2</sub>膜ウェハを2分間研磨し、研磨速度及びスクラッチの有無を評価した。研磨速度は光学式膜厚計により研磨前後の膜厚を測定し、この膜厚差を研磨時間で除して算出した。また、スクラッチは研磨後のSiO<sub>2</sub>膜ウェハの研磨面を電子顕微鏡により観察して確認した。その結果、研磨速度は350 nm/分であり、スクラッチはほとんど認められなかった。

【0056】

(2) デイッシングの評価

半導体ウェハ (SKW社製、商品名「SKW-7」) を下記の条件により研磨した後、微細形状測定装置 (KLA-Tencor社製、型式「P-10」) によりデイッシングを測定した。その結果、デイッシングは70 nmであり、被研磨面は平坦性に優れていた。

スラリー; CMS 1101 (ジェイエスアール社製)

化学機械研磨装置; EPO 112 (荏原製作所社製)

スラリー供給量; 200 ml/分

研磨荷重; 400 g/cm<sup>2</sup>

定盤回転数; 70 rpm

ヘッド回転数; 70 rpm

研磨速度; 400 nm/分

研磨時間; 5.75分 (15%オーバーポリッシュ)

【0057】

実施例 2

未架橋 1, 2-ポリブタジエン (ジェイエスアール社製、商品名「JSR R

B830」) 60 体積部と、未架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体 (東ソー社製、商品名「ウルトラセン 630」) 20 体積部と、水溶性粒子である  $\beta$ -シクロデキストリン (横浜国際バイオ研究所社製、商品名「デキシーパール  $\beta$ -100」)、平均粒径  $20\ \mu\text{m}$ ) 20 体積部と、を  $160^\circ\text{C}$  に調温された二軸押し出し機を用いて混練した。その後、有機過酸化化物 (日本油脂社製、品名「パークミル D40」) 1.0 質量部を添加してさらに混練し、この混練物を金型に押し出した。その後、 $170^\circ\text{C}$  で 18 分間保持する架橋処理を行い、直径  $60\ \text{cm}$ 、厚さ  $3\ \text{mm}$  の研磨パッドを得た。次いで、この研磨パッドの研磨面側に、加藤機械社製オリジナル溝加工機を用い、溝幅の平均値が  $0.5\ \text{mm}$ 、溝深さの平均値が  $0.5\ \text{mm}$ 、ピッチの平均値が  $4\ \text{mm}$  の環状の複数の溝を同心円状に形成した。更に、実施例 1 と同様にして研磨速度、スクラッチの有無及びディッシングを評価した。その結果、研磨速度は  $300\ \text{nm}/\text{分}$  であり、スクラッチはほとんど認められず、ディッシングは  $60\ \text{nm}$  であり、被研磨面は平坦性に優れていた。

#### 【0058】

##### 比較例 1

水溶性粒子として平均粒径  $20\ \mu\text{m}$  の硫酸カリウム (高杉製薬社製) を使用した以外は実施例 1 に従い、直径  $60\ \text{cm}$ 、厚さ  $3\ \text{mm}$  の研磨パッドを得た。また、実施例 1 と同様にして硫酸カリウムの水への溶出度を算出したところ  $80$  質量%であった。同様の実験を  $50^\circ\text{C}$  の水中で行ったときの溶出度は  $82$  質量%であった。尚、硫酸カリウムの溶解度は  $25^\circ\text{C}$  で  $11$  質量%、 $50^\circ\text{C}$  で  $12$  質量%であった。更に、この研磨パッドの研磨面側に、加藤機械社製オリジナル溝加工機を用い、実施例 1 と同様の環状の複数の溝を同心円状に形成した。また、実施例 1 と同様にして研磨速度、スクラッチの有無及びディッシングを評価した。その結果、研磨速度は  $300\ \text{nm}/\text{分}$  であり問題なかったが、多くのスクラッチが認められ、ディッシングは  $180\ \text{nm}$  であり、被研磨面は平坦性にも劣っていた。

#### 【0059】

##### 比較例 2

市販の発泡ポリウレタン製の研磨パッド (ロデール・ニッタ社製、商品名「IC1000」) の研磨面側に加藤機械社製オリジナル溝加工機を使用し、実施例

1と同様の環状の複数の溝を同心円状に形成した。また、実施例1と同様にして研磨速度、スクラッチの有無及びディッシングを評価した。その結果、研磨速度は350nm/分であり問題なかったが、多くのスクラッチが認められ、ディッシングは150nmであり、被研磨面は平坦性にも劣っていた。

#### 【0060】

##### 【発明の効果】

本発明の研磨パッドは、広い範囲のpH域においてそれぞれ異なるpHを有するスラリーを用いた場合でも、ポアの形成状態が良好であり、ドレッシングによってもポアが塞がれず、スラリーの保持性がよい。また、含有される水溶性粒子が吸湿及び膨潤せず、硬度の高い研磨パッドとすることができ、研磨速度が大きく、平坦性等の研磨特性が良好である。

また、水溶性粒子の50℃での水への溶解度、及び研磨パッドを水に浸漬した際の水溶性粒子の50℃での溶出度が特定の範囲内であれば、より優れた研磨特性等を有する研磨パッドとすることができる。

更に、水溶性粒子のpH3からpH11の範囲における25℃での水への溶解度が特定の範囲にあれば、より優れた研磨特性等を有する研磨パッドとすることができる。

また、非水溶性マトリックス材が架橋された1, 2-ポリブタジエンを含有する場合は、パッドに弾性回復力が付与され、ポアが塞がれず、より平坦性等に優れた研磨パッドとすることができる。

#### 【0061】

水溶性粒子がアミノ基、エポキシ基、イソシアヌレート基及びヒドロキシル基を少なくとも1種含有する本発明の研磨パッドでは、ポアの形成状態が良好であり、ドレッシングによってもポアが塞がれず、スラリーの保持性がよい。また、水溶性粒子の水への溶解度を適正な範囲により容易に調整することができ、パッド内部の水溶性粒子の吸湿及び膨潤が抑えられ、特に硬度の高い研磨パッドとすることができ、研磨速度が大きく、平坦性等の研磨特性が良好である。

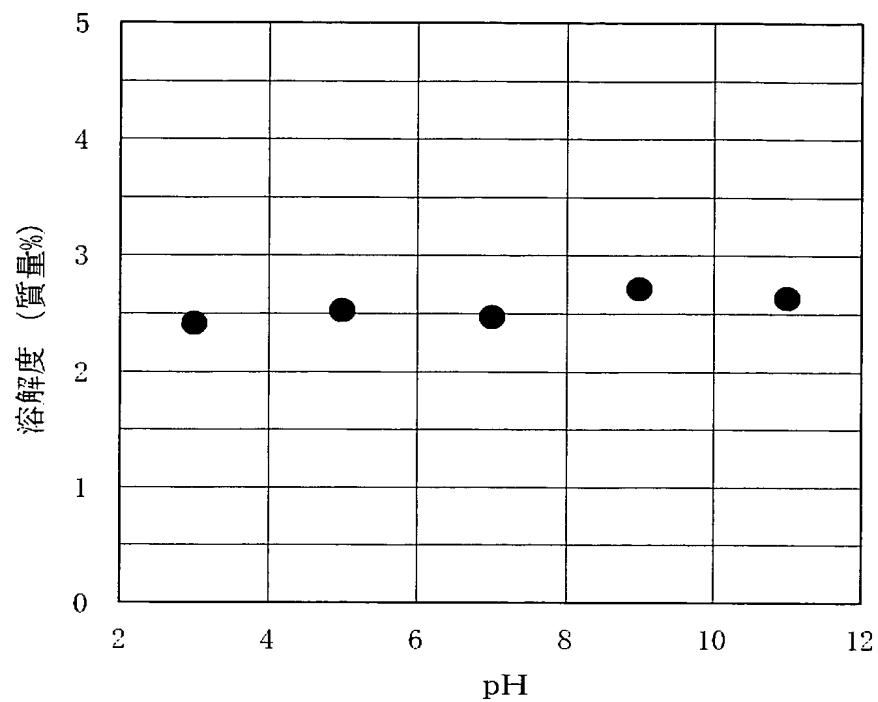
##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

$\gamma$  - (2 - アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシランによりカップリング処理された  $\beta$  - シクロデキストリンの水への 2 5 °C での溶解度が p H によってほとんど変化しないことを示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 pHが異なるスラリーを用いても、スラリーの保持性が良好であり、研磨速度、平坦性等の優れた研磨特性を備える研磨パッドを提供する。

【解決手段】 本研磨パッドは、架橋重合体（架橋 1，2-ポリブタジエン等）を含有する非水溶性マトリックス材と、その中に分散された水溶性粒子（糖類等）とを含有し、水溶性粒子の水への溶解度が 25℃で 0.1～10 質量％であり、且つ研磨パッドを水に浸漬した際の溶出度が 25℃で 0.05～50 質量％である。また、本研磨パッドでは、水溶性粒子の pH3 から pH11 の範囲における水への溶解度が 25℃で 0.1～10 質量％であり、且つ pH7 の場合の 25℃での水への溶解度に対して、pH3 から pH11 の範囲における 25℃での水への溶解度が±50％以内である。更に、本研磨パッドでは、水溶性粒子がアミノ基、エポキシ基及びイソシアヌレート基等を含有する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 2 1 8 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 1 7 8 ]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 1 2 月 1 0 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号  
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 5 月 6 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号  
氏 名 ジェイエスアール株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 5 月 1 9 日  
[変更理由] 名称変更  
住所変更  
住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号  
氏 名 ジェイエスアール株式会社
4. 変更年月日 2 0 0 3 年 6 月 2 7 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号  
氏 名 J S R 株式会社